



2
Attorney Docket No. 05823.0202
Customer Number 22,852

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
)
Nam Hwi HUR et al.) Group Art Unit: 1742
)
Serial No.: 09/873,240) Examiner: Unknown
)
Filed: June 5, 2001)
)
For: METHOD FOR PREPARING)
MANGANESE-BASED NITRIDE)
HAVING NEARLY ZERO)
TEMPERATURE COEFFICIENT)
OF RESISTIVITY)

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

CLAIM FOR PRIORITY

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicants hereby claim the benefit of Korean Patent Application No. 2001-26731, filed May 16, 2001, for the above-identified U.S. patent application.

In support of this claim for priority, enclosed is one certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By: 

D. Patrick O'Reilly
Reg. No. 27,932

Dated: August 9, 2001

EFC/FPD/peg
Enclosure

ERNEST F. CHAPMAN
Reg. No. 25,961

LAW OFFICES
FINNEGAN, HENDERSON,
FARABOW, GARRETT,
& DUNNER, L.L.P.
1300 I STREET, N. W.
WASHINGTON, DC 20005
202-408-4000



대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 26731 호
Application Number

출원년월일 : 2001년 05월 16일
Date of Application

출원인 : 한국표준과학연구원
Applicant(s)

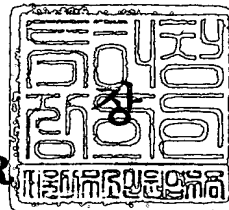


2001 년 06 월 19 일

RECEIVED
AUG 13 2001
TC 1700

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.05.16
【발명의 명칭】	낮은 저항 계수를 갖는 망간 질화물의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Nearly zero temperature coefficient of resistance in manganese nitride
【출원인】	
【명칭】	한국표준과학연구원
【출원인코드】	3-1998-007764-4
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	1999-053311-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	허남희
【성명의 영문표기】	HUR,Nam Hwi
【주민등록번호】	581223-1144019
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 119-1006
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	지은옥
【성명의 영문표기】	CHI,Eun Ok
【주민등록번호】	691004-2351011
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 주공아파트 2-206
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김완섭
【성명의 영문표기】	KIM,Wan Seop
【주민등록번호】	590810-1674325

【우편번호】 306-824
【주소】 대전광역시 대덕구 중리동 407-14
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 허상훈 (인)
【수수료】
【기본출원료】 15 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 5 항 269,000 원
【합계】 298,000 원
【감면사유】 정부출연연구기관
【감면후 수수료】 149,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 낮은 저항 계수를 갖는 망간 질화물의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 Mn_2N 과 Cu 의 혼합물을 진공에서 밀봉된 석영관 내에서 열처리하여 다음 화학식 1로 표시되는 퍼롭스카이트(perovskite) 입방계 구조의 질화물을 제조하는바, 특히 이성분 질화물인 Mn_2N 을 반응물로 사용함으로써, 제조시 불순물상의 형성을 억제하고, 원하는 낮은 저항 계수(46 ppm/K)를 가지는 새로운 개념의 망간 질화물을 효과적으로 얻을 수 있는 방법에 관한 것이다.

【화학식 1】



【대표도】

도 1

【색인어】

저항 계수, 망간 질화물, 퍼롭스카이트

【명세서】

【발명의 명칭】

낮은 저항 계수를 갖는 망간 질화물의 제조방법{Nearly zero temperature coefficient of resistance in manganese nitride}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 CuNMn_3 에 대하여 X-선 분말 회절무늬 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 CuNMn_3 에 대하여 온도에 따른 자화율 변화를 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 CuNMn_3 에 대하여 자장이 없는 상태에서 측정한 온도에 따른 저항 변화를 나타내는 곡선도이다.

도 4는 본 발명의 CuNMn_3 에 대하여 250 K ~ 350 K 구간에서의 저항 변화를 나타내는 곡선도이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<5> 본 발명은 낮은 저항 계수를 갖는 망간 질화물의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 Mn_2N 과 Cu의 혼합물을 진공에서 밀봉된 석영관 내에서 열처리하여 다음 화학

식 1로 표시되는 퍼롭스카이트(perovskite) 입방계 구조의 질화물을 제조하는바, 특히 이성분 질화물인 Mn_2N 을 반응물로 사용함으로써, 제조시 불순물상의 형성을 억제하고, 원하는 낮은 저항 계수(46 ppm/K)를 가지는 새로운 개념의 망간 질화물을 효과적으로 얻을 수 있는 방법에 관한 것이다.

<6> 화학식 1



<8> 저항 계수(temperature coefficient of resistance, TCR)는 온도에 따른 저항의 변화를 기술하는 지표로서, 다음과 같이 정의한다. 즉, 저항 계수는 $(1/R_0) \times (dR/dT)$ 로 표시되고, 여기서 R_0 는 초기 저항을 표시한다. 통상, 저항계수가 영이라고 하는 '제로 저항계수(zero TCR)' 재료는 저항계수 값이 25 ppm/K 보다 작을 경우, 즉 온도 변화의 폭이 100 °C 정도에서 저항 변화가 0.25 % 보다 작은 경우를 의미한다.

<9> 이러한 낮은 저항 계수를 갖는 재료는 정밀 측정 분야에 필요한 소자에 활용될 뿐만 아니라 박막 저항(thin film resistor)으로도 널리 사용되어지고 있다. 10 K 미만의 극저온에서 저온 저항(cryogenic resistor)으로 많이 사용하는 망간인(manganin)은 구리(84 중량%), 망간(12 중량%) 및 니켈(4 중량%)로 구성된 합금으로 정밀 측정용 저항으로 가장 많이 사용되고 있다. 망간인의 경우에는 저항 변화의 폭이 10 °C 정도 간격에서 약 20 ppm/K 정도로 우수하다. 그밖에도, 니켈과 크롬으로 구성된 합금 재료들이 많이 개발되었고 선재나 박막으로의 가공이 용이하다.

<10> 그러나, 이러한 금속 합금들은 박막 소자로 만들 경우에 두 가지 본질적인 문제점

을 갖고 있다. 하나는 표면에 산화막이 쉽게 형성되어 표면 저항이 급격히 증가한다는 점이고, 또 다른 문제는 결정 구조의 급격한 차이로 인한 구조적인 스트레인(structural strain) 때문에 박막의 접착도(adhesion)가 약하다는 점이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<11> 이에 본 발명의 발명자들은 낮은 저항 계수를 가지며 구조적인 뒤틀림도 적은 공기 중에서도 안정한 물질의 개발을 위해 연구 노력한 결과, 이성분 질화물인 Mn_2N 을 반응물로 사용하여 페로브스카이트(perovskite) 입방계 구조를 가지고, 기존의 금속 합금과는 달리 공기 중에서도 안정한 질화물인 $CuMn_3$ 를 제조함으로써 본 발명을 완성하였다.

<12> 따라서, 본 발명에서는 낮은 저항 계수를 가지며 구조적인 뒤틀림도 적은 페로브스카이트 구조의 망간 질화물의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<13> 본 발명은 Mn_2N 과 Cu를 혼합한 다음 이 혼합물을 석영관에 넣고, 진공에서 밀봉한 후 800 ~ 900 °C에서 40 ~ 60 시간동안 열처리하여 제조하는 다음 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트(perovskite) 입방계 구조 망간 질화물의 제조방법을 그 특징으로 한다.

<14> 화학식 1

<15> $CuMn_3$

<16> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

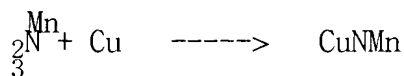
<17> 본 발명은 이성분 질화물인 Mn_2N 을 반응물로 사용함으로써, 불순물상의 형성을 억제하고, 원하는 페로프스카이트 구조를 갖는 재료의 형성을 원활히 하며, 특히 질소가 금속 사이에 끼워져서 단단히 결합되어 공기 중에서 안정하면서도 낮은 저항 계수를 갖는 망간 질화물에 관한 것이다.

<18> 본 발명에 따른 낮은 저항 계수를 갖는 망간 질화물을 그 반응물과 반응식을 중심으로 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<19> 본 발명에 사용되는 반응물은 이성분 질화물인 Mn_2N 과 구리(Cu)이다. 상기 Mn_2N 은 구조적으로 질소 원자가 망간 금속으로 둘러 쌓인 구조를 갖기 때문에, 고온에서 질소의 증발이 쉽지 않고 반응성이 뛰어나서 비교적 용이하게 페로프스카이트 구조의 질화물을 형성할 수 있다. 이때, Mn_2N 은 구리(Cu) 1몰에 대하여 1.45 ~ 1.55 몰비로 사용하는 것이 바람직한바, 만일 사용량이 1.45 몰비 미만이거나 1.55 몰비 이상이면 페로프스카이트 구조를 갖는 질화물 상의 형성이 용이하지 않고, 저항 계수 특성이 급격히 증가하는 문제가 있다.

<20> 그리고, 상기 Mn_2N 과 Cu의 반응은 다음 반응식 1로 나타낼 수 있다.

<21> 【반응식 1】



<22> 상기와 같은 반응에 의해 본 발명의 망간 질화물을 제조하는 방법을 더욱 구체화하여 설명하면 다음과 같다.

<23> 본 발명에 따른 모든 제조공정은 공기와 접촉을 피하기 위해 아르곤 기체로 채워진 드라이 박스(dry box)에서 실시한다. 먼저, 상기 반응식 1에 나타낸 바와 같은 반응물의 혼합물을 진공 밀봉된 석영관에 넣는다. 즉, 상기 반응식 1에 나타낸 바와 같은 화학당량비에 맞게 일정량의 Mn_2N 과 Cu 분말을 드라이 박스에서 무게를 칭량하고 섞은 후 알약(tablet) 형태로 주형하고 이를 탄탈륨(tantalum) 호일로 싸서 석영관에 넣는다. 그런 다음, 드라이 박스를 외부의 진공 펌프에 연결해서 진공 상태로 만든다. 약 30분 정도 공기를 뽑아낸 후 토치를 이용해서 석영관을 밀봉한다. 마지막으로, 상기 밀봉된 석영관을 전기로에 넣고 800 ~ 900 °C로 서서히 온도를 올려주고, 이 온도에서 40 ~ 60 시간 동안 열처리하여 페로프스카이트 구조를 갖는 $CuMn_3$ 시편을 제조한다. 이때, 열처리 온도가 800 °C 미만이면 페로프스카이트 구조의 형성이 불가능하고, 900 °C를 초과하면 형성된 페로프스카이트 구조가 조금씩 분해되는 문제가 있다. 또한, 상기 열처리 시간이 상기 범위를 벗어나게 되면 구리와 망간으로 된 합금이 형성되는 문제가 있다.

<24> 이와 같은 본 발명의 제조방법은 반응성이 뛰어난 이성분 질화물인 Mn_2N 을 출발 물질로 사용하여 불순물상의 형성을 줄일 수 있고, 또한 재현성 있게 시편을 만들 수 있다. 그리고, 이렇게 제조된 $CuMn_3$ 는 X-선 회절 분석 결과 페로프스카이트 입방계(cubic) 구조임이 확인되었고, 저항 계수가 40 ~ 50 ppm/K 정도로 낮게 측정되었으며, 공기 중에서 매우 안정하고 산화에 민감하지 않아 박막 저항(thin film resistor) 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

<25> 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 실시예

에 의해 한정되는 것은 아니다.

<26> 실시예 1 : CuNMn_3 의 제조

<27> Mn_2N (1.50 g)과 Cu (0.513 g) 분말을 드라이 박스 안에서 칭량하고 혼합하여 알약 형태로 주형한 다음, 이를 탄탈륨 호일로 싸 후에 석영관에 넣고 진공 중에서 밀봉하였다. 이 관을 전기로에 넣고, 800 ~ 900 °C 까지 서서히 승온(시간당 50 °C 정도로) 시킨 후 이 온도에서 50시간 동안 열처리하였다. 그 다음 시편을 냉각시켜서 CuNMn_3 시편을 제조하였다. 이때, 얻어진 검은색 시편은 석영관을 공기 중에서 깨어서 빼내었다.

<28> 그 결과, 제조된 CuNMn_3 은 첨부 도면 도 1에 나타난 바와 같이, 회절무늬의 모든 피크들이 공간군 $Pm-3m$ 으로 색인될 수 있으며, 시편의 격자상수가 $a=3.90465(9)$ Å인 입방계(cubic) 구조를 가짐을 알 수 있었다.

<29> 도 2는 상기 CuNMn_3 의 온도에 따른 자화율 변화를 나타내는데, 도 2를 보면 약 150 K 근방에서 강자성 전이가 일어남을 알 수 있다.

<30> 또한, 도 3에 도시한 저항 변화 곡선에서 볼 수 있는 것처럼 강자성 전이가 일어나는 온도 전에서는 상기 CuNMn_3 이 전형적인 금속성을 보여주지만, 전이 온도 이상에서는 온도와 거의 무관한, 다시 말해 저항 변화가 거의 없는 특성을 보여준다. 이러한 저항 변화의 특징은 250 K에서 350 K 구간을 확장한 도 4에서 확연히 알 수 있다.

<31> 비교예 1

<32> 상기 실시예 1에서 사용한 Mn_2N 대신에 Mn과 Cu를 3:1로 섞은 후 질소 분위기에서 열처리하였다. 그 결과 구리와 망간의 합금으로 된 다른 물질이 제조되었다.

<33> 비교예 2

<34> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하되, 승온 과정을 시간당 200 °C 정도로 하였다. 그 결과, 페로프스카이트 상과 함께 구리와 망간의 합금으로 된 다른 물질들이 불순물로 함께 제조되었다.

<35> 비교예 3

<36> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하되, 탄탈륨 호일로 싸지 않고 곧바로 석영관에 넣고 반응하였다. 그 결과, 페로프스카이트 상과 함께 구리와 망간의 합금으로 된 다른 불순물이 함께 제조되었다.

<37> 실험예 : 저항 계수(TCR)의 측정

<38> 상기 실시예 1에서 제조한 $CuNMn_3$ 시편에 대하여 사단자 저항 측정법을 이용하여 저항 값을 구한 다음, 이 저항 값과 온도 구간(250 K ~ 350 K)으로부터 저항 계수(TCR)를 계산하여 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다. 다음 표 1에는 순수한 구리와 알루미늄 그리고 망간인의 저항 계수도 열팽창 계수와 함께 비교를 위하여 첨부하였다.

<39>

【표 1】

구 분	열팽창 계수 (1/K)	저항 계수 (ppm/K)
실시에 1	1.77×10^{-5}	46 at 300 K
망간인*	-	20 at 10 K
구리*	1.68×10^{-5}	4360 at 300 K
알루미늄*	2.44×10^{-5}	4430 at 300 K
* 측정하지 않은 참고 문헌 자료임.		

<40> 상기 표 1을 보면, 본 발명에 따른 실시예 1의 저항 계수는 기존의 합금(망간인)과 비교하여 상온 근방의 넓은 온도 영역에서 낮은 저항 값을 가짐을 알 수 있었다. 본 발명에 따른 질화물은 구조적으로 질소가 금속 사이에 끼워져서 단단히 결합되어 있으므로, 기존의 합금(망간인)과는 달리 공기 중에서 훨씬 안정함이 확인되었다.

【발명의 효과】

<41> 상술한 바와 같이, 본 발명의 CuNMn_3 물질은 종래의 망간인이나 다른 합금계 물질과는 전혀 다른 퍼롭스카이트 입방계 구조를 갖는 새로운 재료로서, 열적으로 안정할 뿐만 아니라 산화에 강한 질화물로 구성되어 있다. 또한, 구조적으로는 스트레인이 적어서 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)와 같은 강유전체 산화물과 박막 혼성소자를 개발하는데 매우 유리하다. 그밖에도 박막 저항을 만들 경우에 산화에 의한 저항의 증가를 막을 수 있기 때문에 금속 배선으로서도 응용이 가능한 효과가 있다.

1020010026731

2001/6/2

【특허청구범위】**【청구항 1】**

Mn₂N과 Cu를 혼합한 다음 이 혼합물을 석영관에 넣고, 진공에서 밀봉한 후 800 ~ 900 °C에서 40 ~ 60 시간동안 열처리하여 제조하는 것을 특징으로 하는 다음 화학식 1로 표시되는 퍼로브스카이트(perovskite) 입방계 구조 망간 질화물의 제조방법.

화학식 1

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, 상기 Mn₂N은 Cu 1몰에 대하여 1.45 ~ 1.55 몰비로 첨가시키는 것을 특징으로 하는 망간 질화물의 제조방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 열처리시 승온은 시간당 40 ~ 60 °C의 속도로 수행하는 것을 특징으로 하는 망간 질화물의 제조방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물은 탄탈륨 호일로 감싼 상태에서 석영관에 넣는 것을 특징으로 하는 망간 질화물의 제조방법.

【청구항 5】

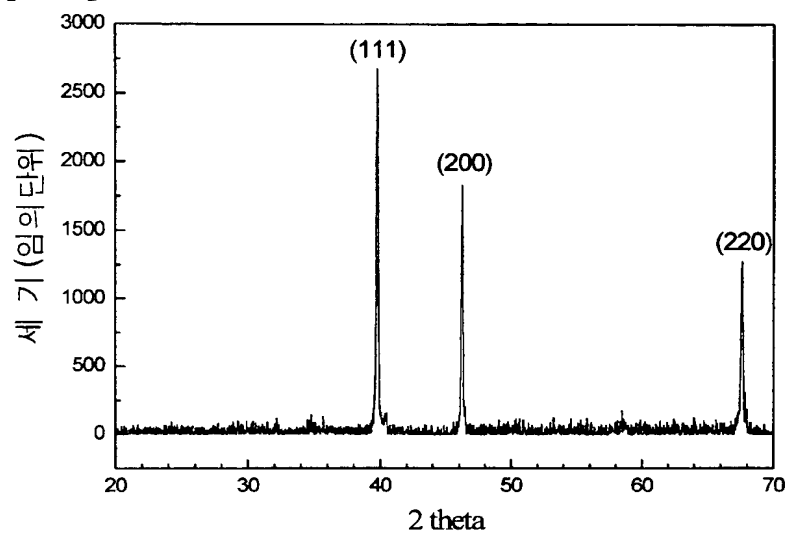
상기 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 것으로, 저항 계수가 40 ~ 50 ppm/K 인 다음 화학식 1로 표시되는 퍼롭스카이트 입방계 구조의 망간 질화물.

화학식 1

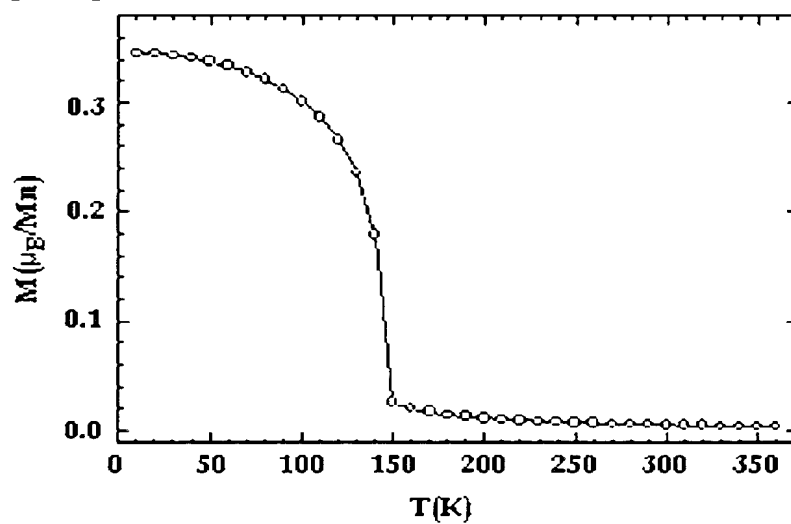


【도면】

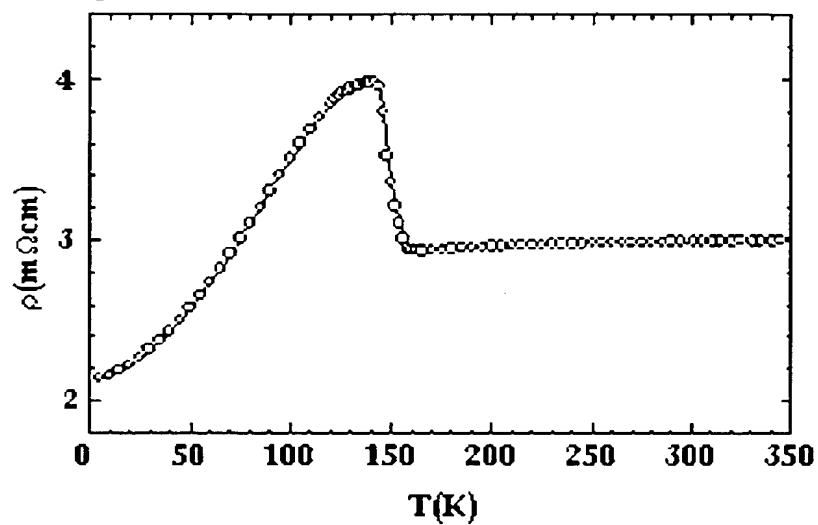
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

